

REC'd PCT

12 MAY 2005

534531

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 27 日 (27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/043876 A1

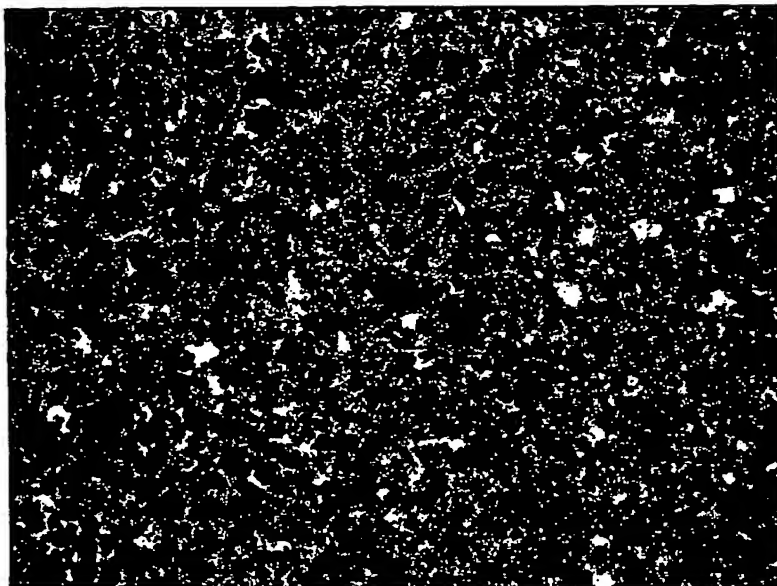
- (51) 国際特許分類: C04B 35/573  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014371  
(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 12 日 (12.11.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2002-328214 2002 年 11 月 12 日 (12.11.2002) JP  
特願 2003-344849 2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小高 文雄  
(ODAKA, Fumio) [JP/JP]; 〒352-0035 埼玉県 新座市  
栗原 6 丁目 7 番 10 号 Saitama (JP).  
(74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒105-0001  
東京都 港区 虎ノ門 1 丁目 2 番 3 号 虎ノ門第一ビル 9 階  
Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,

[続葉有]

(54) Title: SILICON CARBIDE SINTERED PRODUCT AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 炭化ケイ素焼結体及びその製造方法

50 μm



(57) Abstract: A silicon carbide sintered product, which has a porosity of 15 % to 30 % wherein the porosity is determined by measuring the area of silicon carbide particles and the area of silicon particles observed on a polished surface of a cross section thereof, and calculating the porosity according to the formula: porosity (%) = (the area of silicon particles / (the area of silicon particles + the area of silicon carbide particles)) X 100, and has a content of residual silicon is 4 % or less relative to the total volume thereof

(57) 要約: 炭化ケイ素焼結体の断面研磨面の炭化ケイ素粒子とケイ素粒子の面積から、気孔率 (%) = (ケイ素粒子の面積 / (ケイ素粒子の面積 + 炭化ケイ素粒子の面積)) × 100 として求めた気孔率が 15 % 以上 30 % 以下であり、残留ケイ素の含有量が炭

[続葉有]

WO 2004/043876 A1



LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 炭化ケイ素焼結体及びその製造方法

本出願は、同出願人により先にされた日本国特許出願、すなわち、特願 2  
5 0 0 2 - 3 2 8 2 1 4 号（出願日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 2 日）、特願 2 0 0 3  
- 3 4 4 8 4 9 号（出願日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 日）に基づく優先権主張を伴  
うものであって、これらの明細書を参照のためにここに組み込むものとする  
。

## 10 技術分野

本発明は炭化ケイ素焼結体及びその製造方法に関する。

## 背景技術

炭化ケイ素焼結体は種々の用途に用いられているが、ある技術分野におい  
15 ては炭化ケイ素焼結体の適用範囲が制限されていた。例えば、ケイ素の融点  
である 1 4 2 0 °C 以上の高温に曝される用途にあつては、炭化ケイ素焼結体  
中の残留ケイ素の溶出が懸念されていた。そのため炭化ケイ素焼結体の使用  
が制限されていた。

前述の問題を解決する手段としていくつかの技術が提案されている（例え  
20 ば、特許文献 1、2 参照）。

特許文献 1：特開昭 5 9 - 1 8 4 7 6 8 号公報

特許文献 2：特開昭 6 3 - 3 0 3 8 6 号公報

ところが、前述の課題を解決するには至っていないことから、炭化ケイ素  
焼結体のさらなる耐熱性と信頼性の向上を図る解決手段として炭化ケイ素焼  
25 結体中の残留ケイ素量の軽減が求められていた。

また、ある技術分野においては、炭化ケイ素焼結体の機械的特性、電気的  
特性、熱的特性等のばらつきを小さくする観点から、炭化ケイ素焼結体の組

織中のケイ素粒子の均一分散性が求められていた。

#### 発明の開示

本発明は以下の記載事項に関する。

5 [1] 炭化ケイ素焼結体の断面研磨面の炭化ケイ素粒子とケイ素粒子の面積から、気孔率 (%) = (ケイ素粒子の面積 / (ケイ素粒子の面積 + 炭化ケイ素粒子の面積)) × 100 として求めた気孔率が 15% 以上 30% 以下であり、

残留ケイ素の含有量が炭化ケイ素焼結体の全体積に対して 4% 以下である炭化ケイ素焼結体。

10 [2] 炭化ケイ素焼結体のケイ素及び炭素以外の不純物元素の総含有量が 10 ppm 未満である前述の [1] に記載の炭化ケイ素焼結体。

[3] 窒素を 150 ppm 以上含有する前述の [1] 又は [2] に記載の炭化ケイ素焼結体。

[4] 反応焼結法を用いる炭化ケイ素焼結体の製造方法であって、  
15 (1) 炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解、分散して得られるスラリー状の混合粉体を成形型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、(2) 得られたグリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下 1200℃～1800℃で仮焼して仮焼体 1 を得る工程と、(3) 得られた仮焼体 1 に炭素源を含浸させる工程と、(4) 炭素源を含浸させた仮焼体 2 を仮焼する工程と、(5)  
20 ) 得られた仮焼体 2 に熔融した金属シリコンを含浸させ、前記仮焼体 2 中の遊離炭素とケイ素とを反応させて炭化ケイ素体を得る反応焼結工程と、さらに(6) 真空雰囲気下 1450℃～1700℃において 30 分～90 分間保持して未反応ケイ素を除去する熱処理工程とを有する炭化ケイ素焼結体の製造方法。

25

#### 図面の簡単な説明

Fig. 1 は、製造例 1 で得られた炭化ケイ素焼結体の組織中の SiC 粒

子と S i 粒子の分散状態を示す図である。

F i g. 2 は、製造例 2 で得られた炭化ケイ素焼結体の組織中の S i C 粒子と S i 粒子の分散状態を示す図である。

## 5 発明を実施するための好ましい形態

本発明者らは鋭意研究した結果、炭化ケイ素及び炭素を含有する仮焼体に金属ケイ素を含浸させ、炭素とケイ素を反応焼結させることにより炭化ケイ素焼結体を得る製造方法において、さらに未反応ケイ素を取り除く加熱工程を設けることにより前述の課題が解決することを見出した。以下に、本発明をさらに詳細に説明する。まず、本発明の炭化ケイ素焼結体の製造に用いられる成分について説明する。

### (炭化ケイ素粉末)

本発明に用いられる炭化ケイ素粉末として、 $\alpha$  型、 $\beta$  型、非晶質あるいはこれらの混合物等が挙げられる。また、高純度の炭化ケイ素焼結体を得るためには、原料の炭化ケイ素粉末として、高純度の炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。

この  $\beta$  型炭化ケイ素粉末のグレードには特に制限はなく、例えば、一般に市販されている  $\beta$  型炭化ケイ素を用いることができる。炭化ケイ素粉末の粒径は、高密度の観点からは、小さいことが好ましく、具体的には、 $0.01 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  程度、さらに好ましくは、 $0.05 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$  である。粒径が、 $0.01 \mu\text{m}$  未満であると、計量、混合等の処理工程における取扱いが困難となりやすく、 $10 \mu\text{m}$  を超えると、比表面積が小さく、即ち、隣接する粉末との接触面積が小さくなり、高密度化し難くなるため好ましくない。

高純度の炭化ケイ素粉末は、例えば、少なくとも 1 種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも 1 種以上の加熱により炭素を生成する有機化

合物を含む炭素源と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後  
に得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成する工程により得ることができる

前述のケイ素化合物を含むケイ素源（以下、「ケイ素源」という。）とし  
て、液状のものと固体のものとを併用することができるが、少なくとも1種  
は液状のものから選ばれなくてはならない。液状のものとしては、アルコキ  
シシラン（モノー、ジー、トリー、テトラー）及びテトラアルコキシシラン  
の重合体が用いられる。アルコキシシランの中ではテトラアルコキシシラン  
が好適に用いられ、具体的には、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポ  
キシシラン、ブトキシシラン等が挙げられるが、ハンドリングの点からは、  
エトキシシランが好ましい。また、テトラアルコキシシランの重合体として  
は、重合度が2～15程度の低分子量重合体（オリゴマー）及びさらに重合  
度が高いケイ酸ポリマーで液状のものが挙げられる。これらと併用可能な固  
体状のものとしては、酸化ケイ素が挙げられる。前述の反応焼結法において  
酸化ケイ素とは、SiO<sub>2</sub>の他、シリカゲル（コロイド状超微細シリカ含有液  
、内部にOH基やアルコキシル基を含む）、二酸化ケイ素（シリカゲル、微  
細シリカ、石英粉末）等を含む。これらケイ素源は、単独で用いてもよいし  
、2種以上併用してもよい。

これらケイ素源の中でも、均質性やハンドリング性が良好な観点から、テ  
トラエトキシシランのオリゴマー及びテトラエトキシシランのオリゴマーと  
微粉末シリカとの混合物等が好適である。また、これらのケイ素源は高純度  
の物質が用いられ、初期の不純物含有量が20ppm以下であることが好ま  
しく、5ppm以下であることがさらに好ましい。

高純度の炭化ケイ素粉末の製造に用いられる重合及び架橋触媒としては、  
炭素源に応じて適宜選択でき、炭素源がフェノール樹脂やフuran樹脂の場合  
、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、硫酸等の酸  
類が挙げられる。これらの中でも、トルエンスルホン酸が好適に用いられる

。 前述の反応焼結法に使用される原料粉末である高純度炭化ケイ素粉末を製造する工程における、炭素とケイ素の比（以下、C/Si比と略記）は、混合物を1000℃にて炭化して得られる炭化物中間体を、元素分析することにより定義される。化学量論的には、C/Si比が3.0の時に生成炭化ケイ素中の遊離炭素が0%となるはずであるが、実際には同時に生成するSiO<sub>2</sub>ガスの揮散により低C/Si比において遊離炭素が発生する。この生成炭化ケイ素粉末中の遊離炭素量が焼結体等の製造用途に適当でない量にならないように予め配合を決定することが重要である。通常、1気圧近傍で1600℃以上での焼成では、C/Si比を2.0～2.5にすると遊離炭素を抑制することができ、この範囲を好適に用いることができる。C/Si比を2.55以上にすると遊離炭素が顕著に増加するが、この遊離炭素は結晶成長を抑制する効果を持つため、得ようとする結晶成長サイズに応じてC/Si比を適宜選択しても良い。但し、雰囲気圧力を低圧又は高圧とする場合は、純粋な炭化ケイ素を得るためのC/Si比は変動するので、この場合は必ずしも前述のC/Si比の範囲に限定するものではない。

以上より、特に高純度の炭化ケイ素粉末を得る方法としては、本願出願人が先に出願した特開平9-48605号の単結晶の製造方法に記載の原料粉末の製造方法、即ち、高純度のテトラアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン重合体から選択される1種以上をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度有機化合物を炭素源とし、これらを均質に混合して得られた混合物を非酸化性雰囲気下において加熱焼成して炭化ケイ素粉末を得る炭化ケイ素生成工程と；得られた炭化ケイ素粉末を、1700℃以上2000℃未満の温度に保持し、該温度の保持中に、2000℃～2100℃の温度において5～20分間にわたり加熱する処理を少なくとも1回行う後処理工程と；を含み、

前述の2工程を行うことにより、各不純物元素の含有量が0.5ppm以

下である炭化ケイ素粉末を得ること、を特徴とする高純度炭化ケイ素粉末の製造方法等を利用することができる。この様にして得られた炭化ケイ素粉末は、大きさが不均一であるため、解粉、分級により前述の粒度に適合するように処理する。

- 5 炭化ケイ素粉末を製造する工程において窒素を導入する場合は、まずケイ素源と、炭素源と、窒素源からなる有機物質と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合するが、前述の如く、フェノール樹脂等の炭素源と、ヘキサメチレンテトラミン等の窒素源からなる有機物質と、トルエンスルホン酸等の重合又は架橋触媒とを、エタノール等の溶媒に溶解する際に、テトラエトキシシランのオリゴマー等のケイ素源と十分に混合することが好ましい。
- 10

#### (炭素源)

- 炭素源として用いられる物質は、炭素を分子内に含有し、加熱により炭素を残留する高純度有機化合物であることが好ましい。具体的には、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂やグルコース等の単糖類、蔗糖等の少糖類、セルロース、デンプン等の多糖類などの等の各種糖類が挙げられる。これらはケイ素源と均質に混合するという目的から、常温で液状のもの、溶媒に溶解するもの、熱可塑性あるいは熱融解性のように加熱することにより軟化するものあるいは液状となるものが主に用いられる。なかでも、レゾール型フェノール樹脂やノボラック型フェノール樹脂が好適である。特に、レゾール型フェノール樹脂が好適に使用される。
- 15
- 20

#### (ケイ素源)

- ケイ素源としては、高純度のテトラアルコキシシラン、その重合体、酸化ケイ素から選択される1種以上を用いる。本発明において、酸化ケイ素とは、二酸化ケイ素、一酸化ケイ素を包含するものとする。ケイ素源としては、具体的には、テトラエトキシシランに代表されるアルコキシシラン、その低
- 25



分子量重合体（オリゴマー）、及び、さらに重合度が高いケイ酸ポリマー等や、シリカゾル、微粉体シリカ等の酸化ケイ素化合物が挙げられる。アルコキシシランとしては、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブトキシシラン等が例示され、なかでも、ハンドリング性の観点から、エトキシシランが好ましくは用いられる。

ここでオリゴマーとは重合度2～15程度の重合体を指す。これらケイ素源のなかでも、均質性やハンドリング性が良好な観点から、テトラエトキシシランのオリゴマー及びテトラエトキシシランのオリゴマーと微粉体シリカとの混合物等が好適である。また、これらのケイ素源は高純度の物質が用いられ、初期の不純物含有量が20ppm以下であることが好ましく、5ppm以下であることがさらに好ましい。

#### （炭化ケイ素焼結体の製造方法）

続いて、本発明にかかる反応焼結法による炭化ケイ素焼結体の製造方法について実施形態を挙げて説明する。

本発明にかかる炭化ケイ素焼結体の製造方法の実施形態は、（1）炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解、分散して得られるスラリー状の混合粉体を成型型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、（2）得られたグリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下1200～1800℃で仮焼して仮焼体1を得る工程と、（3）得られた仮焼体1に炭素源を含浸させる工程と、（4）炭素源を含浸させた仮焼体2を仮焼する工程と、（5）得られた仮焼体2に熔融した金属シリコンを含浸させ、前述の仮焼体2中の遊離炭素とケイ素とを反応させて炭化ケイ素体を得る反応焼結工程と、さらに（6）真空雰囲気下1450～1700℃において30分～90分間保持して未反応ケイ素を除去する熱処理工程とを有する。以下、前述の炭化ケイ素焼結体の製造方法の実施形態について各工程毎に詳細に説明する。

(1) グリーン体を得る工程について

炭化ケイ素粉末と消泡剤を溶媒中に溶解又は分散させてスラリー状の混合粉体を製造する。この場合グリーン体中に均一に気孔を分散させる観点から十分に攪拌混合することが好ましい。攪拌混合は、公知の攪拌混合手段、例えば、ミキサー、遊星ボールミルなどによって行うことができる。攪拌混合は、6時間～48時間、特に12時間～24時間に渡って行うことが好ましい。

グリーン体を得る工程において用いられる炭化ケイ素粉末としては前述の炭化ケイ素粉末が挙げられる。溶媒としては、水、エチルアルコール等の低級アルコール類やエチルエーテル、アセトン等が挙げられる。溶媒としては不純物の含有量が低いものを使用することが好ましい。消泡剤としてはシリコーン消泡剤等が挙げられる。また、炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する際に有機バインダーを添加してもよい。有機バインダーとしては、解膠剤、粉体粘着剤等が挙げられ、解膠剤としては、導電性を付与する効果をさらに上げる点で窒素系の化合物が好ましく、例えばアンモニア、ポリアクリル酸アンモニウム塩等が好適に用いられる。粉体粘着剤としては、ポリビニルアルコールウレタン樹脂（例えば水溶性ポリウレタン）等が好適に用いられる。

次にスラリー状の混合粉体を型に流しこみ成形し、放置、脱型した後、乾燥により溶媒を除去してグリーン体を製造する。この場合スラリー状の混合粉体を型に流しこみ成形するには、一般的には鑄込み成形が用いられる。スラリー状の混合粉体を鑄込み成形用型に流し込み、放置、脱型した後、40℃～60℃の温度条件下で加熱乾燥又は自然乾燥して溶媒を除去する。これにより規定寸法のグリーン体が得られることとなる。本発明において、「グリーン体」とは、スラリー状の混合粉体から溶媒を除去して得られる多くの気孔が内在する反応焼結前の炭化ケイ素成形体を意味する。

(2) 仮焼体 1 を得る工程について

グリーン体を仮焼して仮焼体 1 を製造する。仮焼は  $1200^{\circ}\text{C} \sim 1900^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $1200^{\circ}\text{C} \sim 1800^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは  $1500^{\circ}\text{C} \sim 1800^{\circ}\text{C}$  で行われる。  $1200^{\circ}\text{C}$  未満であるとグリーン体中の炭化ケイ素粉体間の接触が十分に促進されず接触強度が不足し取扱いが不便となるからである。また  $1900^{\circ}\text{C}$  を超えるとグリーン体中の炭化ケイ素粉体の粒成長が著しくなり、その後の熔融高純度シリコンの浸透が不十分となるからである。

前述の仮焼の昇温速度は、 $800^{\circ}\text{C}$  までは  $1^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  が好ましく、 $800^{\circ}\text{C}$  から最高温度までは  $5^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 8^{\circ}\text{C}/\text{min}$  が好ましい。前述の仮焼の最高温度保持時間は、10分～120分が好ましく、20分～60分がより好ましい。尚、前述の仮焼の昇温速度及び仮焼の最高温度保持時間は、グリーン体の形状、大きさ等を考慮して適宜決定されるものである。前述の仮焼は、酸化防止の観点から真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。本発明において、「仮焼体 1」とは、前述のグリーン体を仮焼することにより得られる気孔や不純物が取り除かれた反応焼結前の炭化ケイ素成形体であって、炭素源を含んでいないものを意味する。一方、後に説明する「仮焼体 2」とは、炭素源を含浸させた後の前述の仮焼体 1 を仮焼することにより得られる反応焼結前の炭化ケイ素成形体であって、炭素源を含んでいるものを意味する。従って、「仮焼体 1」と「仮焼体 2」は、区別されるべきものであることはいうまでもない。尚、前述の工程 (2) において得られる仮焼体 1 の曲げ強度は、好適な態様において  $20\text{MPa}$  以上である。

(3) 仮焼体 1 にフェノール樹脂を含浸させる工程について

仮焼体 1 に炭素源としてのフェノール樹脂を含浸させてフェノール樹脂を含浸した仮焼体 1 を製造する。含浸方法はフェノール樹脂が仮焼体 1 に含浸

されるのであれば特に限定されることはないが、毛細管現象を利用してフェノール樹脂を含浸させることが好ましい。冷間等方プレス（C I P）法を用いてフェノール樹脂を仮焼体 1 に含浸させることがさらに好ましい。毛細管現象を利用する場合、最終的に得られる炭化ケイ素焼結体のサイズが大きくなるほど、周辺部と中心部の密度の差が大きくなり、均一な密度の炭化ケイ素焼結体を得ることが困難になる傾向がある。一方、冷間等方プレス（C I P）法を用いてフェノール樹脂を仮焼体 1 に含浸させる場合にあっては、炭化ケイ素焼結体の体積が大きい場合であっても、均一な密度の炭化ケイ素焼結体を制限なく製造することができる。よって、最終的に得られる炭化ケイ素焼結体のサイズの制限を受けることなくフェノール樹脂を仮焼体 1 に均一に含浸させることができる観点からは、冷間等方プレス（C I P）法を用いることが好ましい。

冷間等方プレス（C I P）法を用いて仮焼体 1 に炭素源としてのフェノール樹脂を含浸させるには、従来公知の冷間等方プレス（C I P）処理装置を用いて以下の工程に従って仮焼体 1 にフェノール樹脂を含浸させることができる。

まず、仮焼体 1 と、炭素源としてのフェノール樹脂とを可撓性の型に加える。この型を密閉した後、残炭率を考慮してえられる計算値よりも過剰量であって、かつグリーン体が充分浸漬される量のフェノール樹脂を可撓性の型に加える。具体的には、仮焼体 1 : フェノール樹脂 = 1 : 3 ~ 6（体積比）で前述の可撓性型に加えることが好ましい。前述の可撓性の型として、少なくとも緊密に密封することができかつ型内に収められた物質に圧力をあらゆる方向に同時に均一に与えることができるものを用いる。具体的には、ゴム型やゴム袋を使用することが好ましい。また、フェノール樹脂は液状のレゾール型フェノール樹脂を用いることが好ましい。次に、この密閉された型を加圧容器の加圧室に置き、さらに加圧用の液体を満たした後加圧容器の栓で封印する。前述の加圧用の液体としては、圧縮率が高い液体を用いることが

できる。具体的には、圧縮率の高さと作業性が良好である観点から、水、30%硼酸水を使用することが好ましい。その後、所定の条件下において冷間等方プレス（CIP）処理を行うことにより仮焼体1に炭素源を含浸させる。前述の冷間等方プレス（CIP）処理を行うには、室温において、1時間

5 かけて1000～5000 kg/cm<sup>2</sup>まで加圧していき、その後前述の条件で0.5時間保持することが好ましい。前述の圧力が1000 kg/cm<sup>2</sup>以下だと含浸が不十分になり、5000 kg/cm<sup>2</sup>以上だと降圧時に破壊するおそれがある。さらに好ましくは、2時間かけて2500 kg/cm<sup>2</sup>～3500 kg/cm<sup>2</sup>まで加圧していき、その後前述の条件で1時間保持

10 することにより冷間等方プレス（CIP）処理を行う。この際、所定の圧力に保持した後2時間かけて常圧まで降圧することが好ましい。

前述の冷間等方プレス（CIP）処理を行うことにより、炭素源としてのフェノール樹脂が仮焼体1全体に均一に含浸され、結果として得られる最終製品の炭化ケイ素焼結体の純度が向上する。本発明において「冷間等方プレス（CIP）処理（法）」とは、平衡圧又は静水圧を利用して成形体の全表面に均一に高圧を与える処理方法を意味する。尚、冷間等方プレス（CIP）処理には、圧力媒体として前述の液媒体を用いる処理法の他に、ガス媒体を用いるものもある。前述の冷間等方プレス（CIP）処理条件を満たすものであれば、ガス媒体を用いる処理法を用いてもかまわないが、経済的観点

15 20 から液媒体を用いて冷間等方プレス（CIP）処理を行うことが好ましい。

#### （4）仮焼体2を得る工程について

前述の工程（3）により得られた、フェノール樹脂を含浸する仮焼体1を仮焼して仮焼体2を製造する。この仮焼により反応焼結に寄与する炭素成分

25 を得ることができる。仮焼は900℃～1400℃、好ましくは900℃～1200℃、さらに好ましくは950℃～1100℃で行う。900℃未満であると、炭化が不十分となる点で好ましくないからである。また1400

℃を超えると炭化が終了していることから経済的観点から好ましくないからである。また、前述の仮焼の昇温速度は、600℃までは2~4℃/minが好ましく、600℃から最高温度までは8~10℃/minが好ましいが、焼結体1の形状、大きさ等を考慮して適宜決定するのがよい。前述の仮焼  
5 の最高温度保持時間は、10~60分が好ましく、20~30分がより好ましいが、仮焼体1の形状、大きさ等を考慮して適宜決定するのがよい。前述の仮焼は、酸化防止の観点から真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下で行うことが好適である。

前述の工程(4)において得られる仮焼体2の曲げ強度は、20MPa以上であり、さらに好ましい態様において23MPa以上である。このように  
10 仮焼体2は仮成形するに十分な強度を有することより、仮焼体2について仮成形することで、最終的に炭化ケイ素焼結体の成形加工性が改善される。即ち、仮焼体(2)の強度の向上を通じて成形加工性が向上する。

前述の(3)仮焼体1にフェノール樹脂を含浸させる工程と、前述の(4)  
15 ) 仮焼工程を繰り返すことにより、SiC化率が高まるため、最終的に得られる炭化ケイ素焼結体の強度が向上することになる。

#### (5) 炭化ケイ素体を得る工程について

前述の工程(4)を経て製造された仮焼体2を、真空雰囲気又は不活性ガス  
20 ス雰囲気下、高純度金属シリコンの融点以上、具体的には1450℃~1700℃迄加熱して熔融した高純度金属シリコン中に浸漬して炭化ケイ素体(焼結体)を製造する。仮焼体2を熔融金属シリコン中に浸漬することにより、液状になったシリコンが、毛細管現象により仮焼体2中の気孔に浸透し、このシリコンと仮焼体2中の遊離炭素とが反応する。この反応により炭化  
25 ケイ素が生成し、仮焼体2中の気孔が生成された炭化ケイ素によって充填される。

シリコンと遊離炭素との反応は、炭化ケイ素粉末を製造する工程で示した

ようにシリコンの融点以上で起こるので、 $1450^{\circ}\text{C}\sim 1700^{\circ}\text{C}$ 迄加熱された熔融高純度金属シリコンが、仮焼体2中に浸透した段階で、遊離炭素との反応が進行する。また、仮焼体2を熔融金属シリコン中に浸漬する時間は、特に限定されず、大きさや、仮焼体2中の遊離炭素の量により適宜決定する。高純度金属シリコンは、 $1450^{\circ}\text{C}\sim 1700^{\circ}\text{C}$ 迄、好ましくは、 $1550^{\circ}\text{C}\sim 1650^{\circ}\text{C}$ 迄加熱して熔融させる。この熔融温度が $1450^{\circ}\text{C}$ 未満では高純度金属シリコンの粘性が上昇するため毛細管現象により仮焼体2に浸透しなくなる点で好ましくない。また $1700^{\circ}\text{C}$ を超えると蒸発が著しくなり炉体等に損傷を与えてしまう点で好ましくない。

- 10 高純度金属シリコンとしては、粉末、顆粒、塊状の金属シリコンが等が挙げられ、 $2\sim 5\text{ mm}$ の塊状の金属シリコンが好適に用いられる。本発明において、高純度とは、不純物の含有量が $1\text{ ppm}$ 未満のものを意味する。

前述のように仮焼体2中に含まれる遊離炭素とシリコンとを反応させて生成した炭化ケイ素が仮焼体2中の気孔を埋めることにより、高密度な、かつ  
15 良好な電気的特性を有する炭化ケイ素焼結体が得られる。

#### (6) 未反応ケイ素を除去する工程について

前述の工程(5)を経て製造された炭化ケイ素焼結体を、金属シリコンの融点以上、好ましくは $1450^{\circ}\text{C}\sim 1700^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $1600^{\circ}\text{C}\sim 1700^{\circ}\text{C}$ まで加熱して未反応ケイ素を除去する。加熱温度が $1450^{\circ}\text{C}$ より低いと残留ケイ素量が多くなり、未反応ケイ素が炭化ケイ素焼結体表面に染み出してくるからである。また加熱温度が $1700^{\circ}\text{C}$ より高いと炭化ケイ素焼結体の強度(MPa)が低下してしまうからである。この場合の加熱時間は、前述の加熱温度において30分～90分間保持することが好ましく、60分前後、例えば50分～70分間保持することがさらに好ましい。  
25

また、大気圧下で未反応ケイ素を除去した場合、加熱により昇華した未反

応ケイ素がワーク表面に堆積する可能性があるため、真空雰囲気下において未反応ケイ素を除去することが好ましい。また、炉体を保護するために高純度のカーボンウール等を周辺に配置する事により、昇華したケイ素がこのカーボンウールと反応して捕捉することができる。

- 5      尚、任意の工程として、前述の（１）～（６）の工程に加えてさらにフッ酸処理工程を設けてもよい。フッ酸処理工程を設けて未反応ケイ素をフッ酸中に溶出させることにより、前述の（５）工程で除去しきれなかった未反応ケイ素を除去することがきる。この場合の洗浄条件はワークの形状やサイズ等により適宜定められる。但し、作業効率やフッ酸処理後の洗浄に時間がかかる点を考慮すると、前述の（６）工程において未反応ケイ素を除去し  
10      けることが好ましい。また、洗浄の際に超音波を併用することで洗浄効果をさらにあげることができる。

（炭化ケイ素焼結体）

- 15      以上の反応焼結法により高純度、高密度、高靱性でかつ導電性を有し、放電加工が可能な炭化ケイ素焼結体を得ることができる。前述の反応焼結法において、本発明の前述の加熱条件を満たしうるものであれば、特に製造装置等に制限はなく、公知の加熱炉内や反応装置を使用することができる。

- 20      以上のようにして得られた炭化ケイ素焼結体は残留ケイ素量が少ない。また前述の炭化ケイ素焼結体は炭化ケイ素粒子が均一に分散している構造を有する。即ち炭化ケイ素焼結体の気孔率は３０％以下である。炭化ケイ素焼結体の気孔率は、１０％以上３０％以下、１５％以上２０％以下が好ましい。気孔率が前述の上限値を超えると残留ケイ素量が増え、また炭化ケイ素焼結体の強度が低下する傾向があるからである。炭化ケイ素焼結体の残留ケイ素  
25      量は炭化ケイ素焼結体の容積基準で３０容積％以下である。そのため、炭化ケイ素焼結体の耐熱性と信頼性が向上し、結果的に製品の適用範囲が広がる。尚、本発明における気孔率とは、炭化ケイ素焼結体の断面研磨面の顕微鏡



写真から画像処理により炭化ケイ素粒子とケイ素粒子の面積を求め次式に従って求めた値をいう。

気孔率 (%) = (ケイ素粒子の面積 / (ケイ素粒子の面積 + 炭化ケイ素粒子の面積)) × 100

- 5 炭化ケイ素焼結体（断面／表面）の炭化ケイ素とケイ素の面積比率は、炭化ケイ素面積が70%以上、ケイ素面積が30%以下である。

さらに、炭化ケイ素焼結体中の残留ケイ素量は、炭化ケイ素焼結体の全体積に対して4%以下、好ましくは2%以下である。4%を超えると高温使用時において残留ケイ素の溶出が懸念されるからである。また炭化ケイ素焼結  
10 体中の残留ケイ素量の下限値は特に制限されないが0.5%程度である。SiとCの反応は体積収縮を伴うため0.5%以下とするのが困難だからである。

本発明により得られる炭化ケイ素焼結体は、密度が2.9 g/cm<sup>3</sup>以上であり、平均粒径が2 μm～8 μmの主として等方状のケイ素粒子が均一に  
15 分散している構造を有する。そのため、密度等のバラツキが小さい構造部材としても使用できる。一般に、焼結体の密度が2.9 g/cm<sup>3</sup>未満であると、曲げ強度、破壊強度などの力学的特性や電気的な物性が低下し、さらに、パーティクルが増大して汚染性が悪化することが報告されていることから、本発明の炭化ケイ素焼結体は良好な力学的特性と電気的特性を有す  
20 るものといえる。好ましい態様における本発明の炭化ケイ素焼結体の密度は3.0 g/cm<sup>3</sup>以上である。また、得られた焼結体が多孔質体であると、耐熱性、耐酸化性、耐薬品性や機械強度に劣る、洗浄が困難である、微小割れが生じて微小片が汚染物質となる、ガス透過性を有する等の物性的に劣る点を有することになり、用途が限定されるなどの問題点が生じてくる。本発  
25 明の炭化ケイ素焼結体にあつては前述の多孔質体であることに起因する問題は生じ難い。

本発明で得られる炭化ケイ素焼結体の不純物の総含有量は、10 ppm未

満、好ましくは5 p p m未満、より好ましくは3 p p m未満、さらに好ましくは1 p p m未満である。半導体工業分野への適用の観点からは、これらの化学的な分析による不純物含有量は参考値としての意味を有するに過ぎない。実用的には、不純物が均一に分布しているか、局所的に偏在しているかによっても、評価が異なってくる。従って、当業者は一般的に実用装置を用いて所定の加熱条件のもとで不純物がどの程度ウェハを汚染するかを種々の手段により評価している。なお、液状のケイ素化合物と、非金属系焼結助剤と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合して得られた固形物を非酸化性雰囲気下で加熱炭化した後、さらに、非酸化性雰囲気下で焼成する焼成工程とを含む製造方法によれば、炭化ケイ素焼結体に含まれるケイ素、炭素、酸素以外の不純物の総含有量を1 p p m未満にすることができる。本発明で得られる炭化ケイ素焼結体の窒素含有量は、150 p p m以上である。

以上のようにして得られる本発明の炭化ケイ素焼結体は、好適には以下のような物性を有する。本発明の炭化ケイ素焼結体は、体積抵抗が $1\ \Omega\text{ cm}$ 以下、さらに好ましい態様において $0.5\ \Omega\text{ cm} \sim 0.05\ \Omega\text{ cm}$ である。本発明の炭化ケイ素焼結体は、炭化ケイ素焼結体のケイ素及び炭素以外の不可避的元素、即ち不純物元素の総含有量は5 p p m未満である。本発明の炭化ケイ素焼結体は、密度が $2.9\text{ g/cm}^3$ 以上、さらに好ましい態様において $3.00 \sim 3.15\text{ g/cm}^3$ である。本発明の炭化ケイ素焼結体は、曲げ強度が $200\text{ MPa}$ 以上、さらに好ましい態様において $220\text{ MPa}$ 以上である。前述の製造方法により得られた焼結体は、使用目的に応じて、加工、研磨、洗浄等の処理が行なわれる。本発明の焼結体は、円柱状試料（焼結体）を形成させ、これを径方向にスライス加工することによって製造することができる。その加工方法として、放電加工が好適に用いられる。そして、半導体製造部品、電子情報機器用部品、光学用部品等の使用に供される。

ここで、本発明による焼結体製部品が使用される主な半導体製造装置としては、露光装置、レジスト処理装置、ドライエッチング装置、洗浄装置、熱

処理装置、イオン注入装置、CVD装置、PVD装置、ダイシング装置等を  
挙げることができ、部品の一例としては、ドライエッチング装置用のプラズ  
マ電極、防護リング（フォーカスリング）、イオン注入装置用のスリット部  
品（アパーチャ）、イオン発生部や質量分析部用の防護板、熱処理装置や  
5 CVD装置におけるウェハ処理時に用いられるダミーウェハ、また、熱処理  
装置、CVD装置やPVD装置における発熱ヒーター、特にウェハをその下  
部において直接加熱するヒーター等が挙げられる。電子情報機器用部品とし  
ては、ハードディスク装置用のディスク基盤や薄膜磁気ヘッド基盤等が挙げ  
られる。また、光学用部品としては、シンクロトロン放射光（SR）、レー  
10 ザー光等の反射鏡等が挙げられる。

本発明の原料粉体である炭化ケイ素粉体及び原料粉体を製造するためのケ  
イ素源と非金属系焼結助剤、さらに、非酸化性雰囲気とするために用いられ  
る不活性ガス、それぞれの純度は、各不純物元素含有量1ppm以下である  
ことが好ましいが、加熱、焼結工程における純化の許容範囲内であれば必ず  
15 しもこれに限定するものではない。また、ここで不純物元素とは、1989  
年IUPAC無機化学命名法改訂版の周期律表における1族から16族元素  
に属し、かつ、原子番号3以上であり、原子番号6～8及び同14～16の  
元素を除く元素をいう。

以上、実施態様を挙げて説明してきたが、本発明は上記実施態様に限定さ  
20 れないことはいうまでもない。

## 実施例

以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本  
発明が以下の実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

### 25 〔実施例1〕

#### 炭化ケイ素反応焼結体の調製

前述の詳細な説明に記載された炭化ケイ素焼結体の製造方法に準じて、以

下の条件下で炭化ケイ素焼結体を製造した。

まず、炭化ケイ素粉末として、中心粒径  $5\ \mu\text{m}$  の高純度炭化ケイ素粉末（特開平 9—4 8 6 0 5 号に記載の製造方法に準じて製造された不純物含有量 5 p p m 以下の炭化ケイ素／1. 5 重量%のシリカを含有）1 0 0 部に対して、水 4 0 部と、解膠剤 0. 3 部と、バインダー 3 部を添加し、さらに 2 4 時間ボールミルで分散混合し、粘度 1 ポイズのスラリー状の混合粉体を得た。

このスラリー状の混合粉体を長さ 6 0 mm、幅 1 0 mm、厚み 5 mm の石膏型に鋳込み、2 4 時間、2 2 °C で自然乾燥させてグリーン体を得た。

次に、得られたグリーン体を、内径 2 0 0 mm、高さ 8 0 mm の黒鉛製のるつぼ内で、アルゴン雰囲気下で 1 8 0 0 °C まで 1 0 時間かけて昇温し、前述の温度で 1 時間仮焼して仮焼体 1 を得た。

そして、フェノール樹脂として、成形体の体積の 6 倍量のレゾール型フェノール樹脂（住友ケミカル社製、商品名「SKライト」）をゴム型に入れた後、圧力 1. 2 トンの条件で冷間等方圧（C I P）処理することにより、前述の焼結体 1 にフェノール樹脂を含浸させた。

この C I P 処理後、フェノール樹脂を含浸した仮焼体 1 を前述のと同様にして 1 2 0 0 °C で仮焼して仮焼体 2 を得た。

次に、S i 源として金属シリコンを用いて、1 5 4 0 °C 下において、S i 含浸処理を行うことにより反応焼結体を得た。

さらに真空雰囲気下において、1 4 5 0 °C まで加熱し、その温度で 6 0 分間維持して未反応ケイ素を除去することにより、炭化ケイ素焼結体を得た。

そして得られた炭化ケイ素焼結体について、後に説明する基準に従って気孔率、残留ケイ素、染み出し、強度、平均粒径、密度について観察を行った。未反応ケイ素除去工程における処理温度及び処理時間条件、並びに得られた実験結果を表 1 に示す。

〔実施例 2、3〕、〔比較例 1～4〕

未反応ケイ素除去工程における処理温度及び処理時間を表 1 に示す条件としたことを除いて、実施例 1 と同様にして実験を行った。未反応ケイ素除去工程における処理温度及び処理時間条件、並びに得られた実験結果を表 1 に示す。

5

表 1

表 1: 未反応ケイ素加熱除去条件

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
条件	処理温度 (°C)	1450	1600	1700	1400	1950	1600	1600
	保持時間 (分)	60	60	60	60	60	20	100
結果	気孔率 (%)	30	29.6	28.9	32	35	33	34
	残留ケイ素 (%)	3.9	3	2.1	5	1.5	4.8	1.7
	染み出し	なし	なし	なし	あり	なし	あり	なし
	強度 (MPa)	263	250	230	185	135	180	138
	SiC 粒子の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	5.0	5.0	5.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.95	2.95	2.95	2.86	2.86	2.86	2.86
備考	アルゴン雰囲気下 1500°C で 30 分間保持した際にケイ素の染み出しがあった場合を、「あり」、なかった場合を「なし」とした。							

## 〔実験結果〕

10 以上の実験結果より以下のことが分かった。

実施例 1 及び 3 と、比較例 1 及び 2 との比較：

実施例 1 及び 3 によれば、処理温度 1450°C～1700°C において 60 分間加熱処理することにより、ケイ素の染み出しがなく、十分な強度を有する炭化ケイ素焼結体を得られることが分かった。

15 一方、比較例 1 及び 2 によれば、処理時間が 60 分間であっても、処理温度が 1400°C ではケイ素の染み出しがあり、処理温度が 1950°C では強度が不十分な炭化ケイ素焼結体を得られることが分かった。

実施例 2 と、比較例 3 及び 4 との比較：

実施例 2 によれば、処理温度 1600°C において 60 分間加熱処理するこ

とにより、ケイ素の染み出しがなく、良好な強度を有する炭化ケイ素焼結体  
が得られることが分かった。

- 一方、比較例 3 及び 4 によれば、処理温度が 1 6 0 0 °C であっても、処理  
時間が 2 0 分間ではケイ素の染み出しがあり、また処理時間が 1 0 0 分間で  
5 はケイ素の染み出しはないが強度が不十分な炭化ケイ素焼結体を得られるこ  
とが分かった。

〔評価基準〕

(1) 気孔率の測定 (表面観察)

- 10 得られた炭化ケイ素焼結体の断面を研磨し、そして炭化ケイ素焼結体の断  
面の表面から 0. 5 mm の表層について、3 4 0 μ m × 2 5 0 μ m の長方形  
の視野範囲において、ニレコ社製、商品名 L U Z E X のデジタル画像処理装  
置使用して画像解析を行った。前述の視野範囲における炭化ケイ素焼結体の  
断面研磨面の炭化ケイ素粒子とケイ素粒子の面積から、気孔率 (%) = (ケ  
15 イ素粒子の面積 / (ケイ素粒子の面積 + 炭化ケイ素粒子の面積)) × 1 0 0  
として気孔率を求めた。

(2) 残留ケイ素 (%)

前述の (1) 気孔率の測定と同様にして炭化ケイ素焼結体の表面観察を行  
い、容積基準で残留ケイ素 (%) を求めた。

- 20 (3) ケイ素の染み出し

炭化ケイ素焼結体をアルゴン雰囲気下において 1 5 0 0 °C に 3 0 分間保持  
した。そして、炭化ケイ素焼結体の表面に炭化ケイ素の染み出しがあったか  
否かを観察した。炭化ケイ素の染み出しが合った場合を「あり」とし、染み  
出しがなかった場合を「なし」と評価した。

- 25 (4) 強度

J I S R 1 6 0 1 に従って、3 点曲げ試験により炭化ケイ素焼結体の強  
度 (M P a) を求めた。

(5) 平均粒径

前述の(1)気孔率の測定と同様にして炭化ケイ素焼結体の表面観察を行い、画像解析によりSiC粒子の平均粒径( $\mu\text{m}$ )を求めた。

(6) 密度

- 5     密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )の測定は、JIS R 1634に従って、アルキメデス法により測定した。

産業上の利用可能性

本発明によれば炭化ケイ素焼結体の耐熱性と信頼性が向上する。

- 10    また、本発明によればケイ素粒子が均一に分散している構造を有する炭化ケイ素焼結体が提供される。

前述したところが、この発明の好ましい実施態様であること、多くの変更及び修正をこの発明の精神と範囲とにそむくことなく実行できることは当業

- 15    者によって了承されよう。

## 請 求 の 範 囲

1. 炭化ケイ素焼結体の断面研磨面の炭化ケイ素粒子とケイ素粒子の面積から、気孔率 (%) = (ケイ素粒子の面積 / (ケイ素粒子の面積 + 炭化ケイ素粒子の面積)) × 100 として求めた気孔率が 15% 以上 30% 以下であり、

残留ケイ素の含有量が炭化ケイ素焼結体の全体積に対して 4% 以下である炭化ケイ素焼結体。

2. 炭化ケイ素焼結体のケイ素及び炭素以外の不純物元素の総含有量が 10 ppm 未満である請求項 1 に記載の炭化ケイ素焼結体。

3. 窒素を 150 ppm 以上含有する請求項 1 又は 2 に記載の炭化ケイ素焼結体。

15

4. 反応焼結法を用いる炭化ケイ素焼結体の製造方法であって、

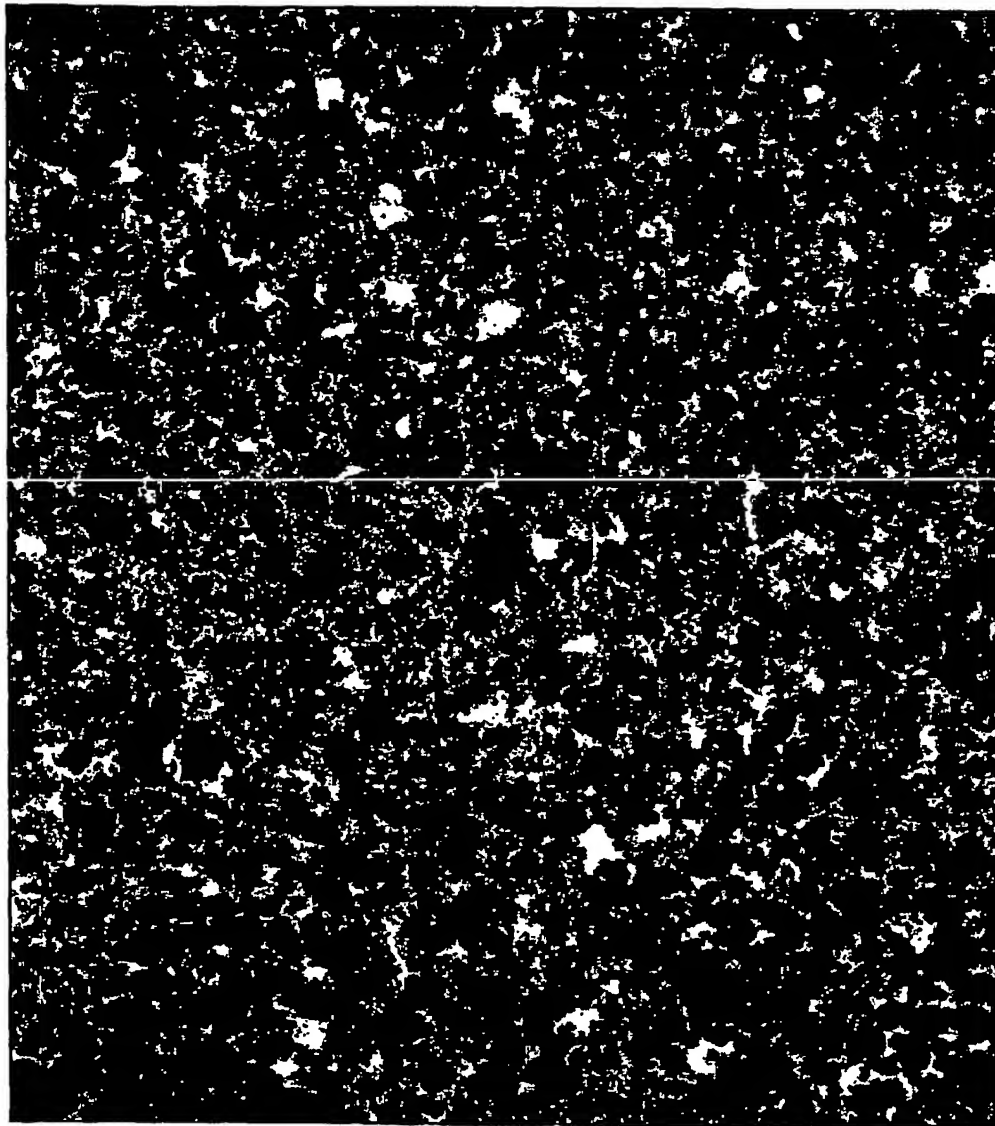
- (1) 炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解、分散して得られるスラリー状の混合粉体を成形型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、(2) 得られたグリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下 1200℃～1800℃  
20 で仮焼して仮焼体 1 を得る工程と、(3) 得られた仮焼体 1 に炭素源を含浸させる工程と、(4) 炭素源を含浸させた仮焼体 2 を仮焼する工程と、(5)  
得られた仮焼体 2 に熔融した金属シリコンを含浸させ、前記仮焼体 2 中の遊離炭素とケイ素とを反応させて炭化ケイ素体を得る反応焼結工程と、さら  
25 に(6) 真空雰囲気下 1450℃～1700℃において 30 分～90 分間保持して未反応ケイ素を除去する熱処理工程とを有する炭化ケイ素焼結体の製造方法。



1/2

FIG.1

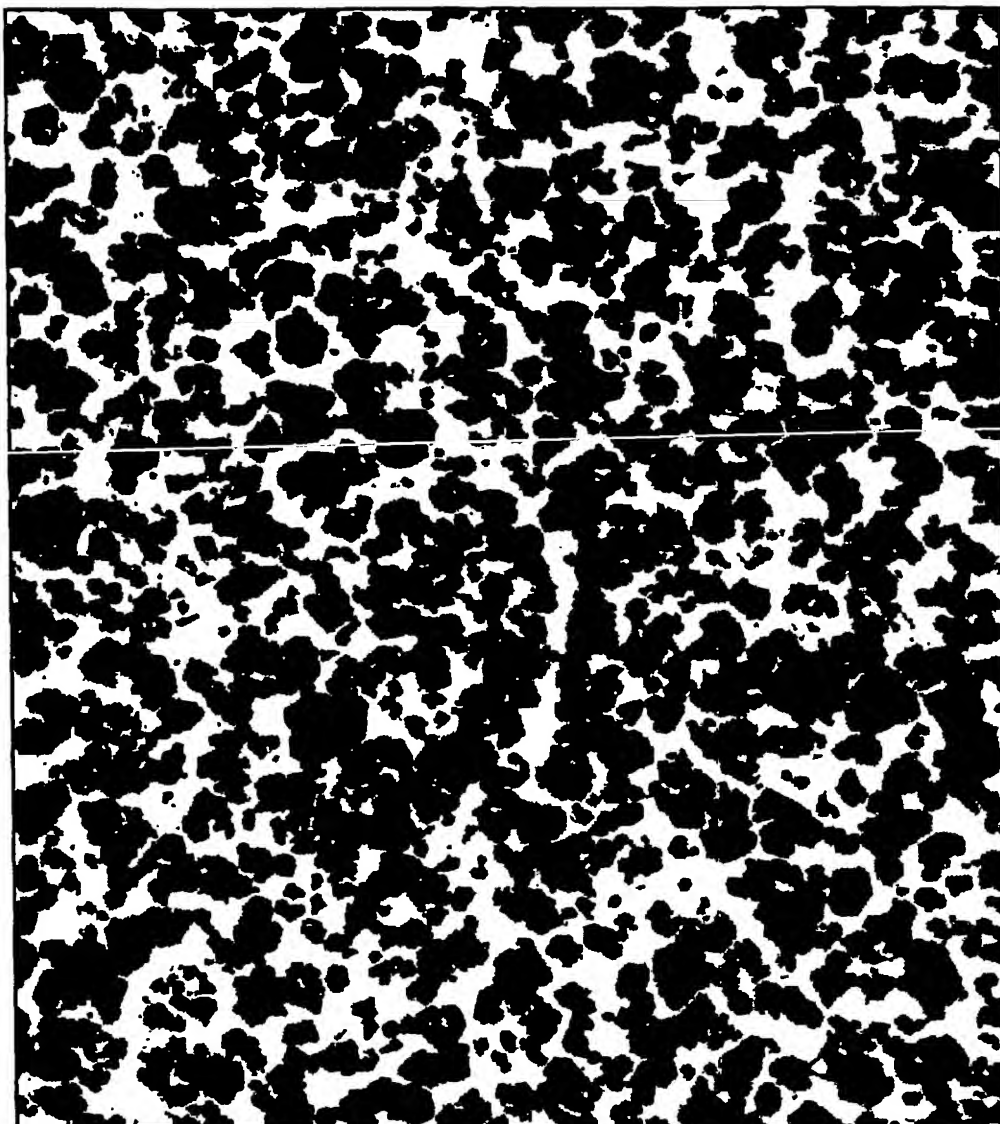
50  $\mu$ m



2/2

FIG.2

50  $\mu$ m



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14371

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C04B35/573

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C04B35/565-35/577

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 37-953 B1 (The Carborundum Co.), 26 April, 1962 (26.04.62), Full text (Family: none)	1-4
Y	US 2002-70485 A1 (BRIDGESTONE CORP.), 13 June, 2002 (13.06.02), Par. Nos. [0084], [0085], [0089] to [0092]; Claims & JP 2001-019552 A Claims; Par. Nos. [0043] to [0047], [0050] to [0053]	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
20 February, 2004 (20.02.04)

Date of mailing of the international search report  
09 March, 2004 (09.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14371

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4722762 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JULICH GMBH.), 09 June, 1982 (09.06.82), Claims & JP 57-92586 A Claims & EP 49447 A1 & DE 3037199 A1	1-4
Y	JP 2-111663 A (Eagle Kogyo Co., Ltd.), 24 April, 1990 (24.04.90), Page 3, lower left column, lines 10 to 16 (Family: none)	1-4
P,Y	WO 03/33434 A1 (BRIDGESTONE CORP.), 24 April, 2003 (24.04.03), Full text (Family: none)	1,2,4

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C04B35/573

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C04B35/565-35/577

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 37-953 B1 (ザ、カーボランダム、カンパニー) 1 962.04.26, 全文 (ファミリーなし)	1-4
Y	US 2002-70485 A1 (BRIDGESTONE C ORPORATION) 2002.06.13, [0084], [0085], [0089] - [0092], CLAIMS & JP 2001-019552 A, 特許請求の範囲, [00 43] - [0047], [0050] - [0053]	1-4
Y	US 4722762 A (KERNFORSCHUNGSANL	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.02.2004

国際調査報告の発送日

09.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村守 宏文

4T

9729

電話番号 03-3581-1101 内線 6791

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	AGE JULICH GMBH) 1982. 06. 09, c l a i m s & JP 57-92586 A, 特許請求の範囲 & EP 49447 A1 & DE 3037199 A1	
Y	JP 2-111663 A (イーグル工業株式会社) 1990. 04. 24, 第3頁左下欄第10-16行 (ファミリーなし)	1-4
PY	WO 03/33434 A1 (株式会社ブリヂストン) 200 3. 04. 24, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4